Elektrische Durchschlagsfestigkeit von Einfach- und Vielfach-Schichten organischer Stoffe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades, genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin

von

Hasso Freiherr von Gillhaußen
aus Detmold

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referenten: Prof. Dr. P. A. Thiessen
Prof. Dr. E. Landt

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1940

Tag der Promotion: [illegible] 14.Febr. 194

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0010

I. Einleitung

Bei der Erforschung des Durchschlags von Dielektriken begegnen sich technische Wünsche und Fragen der wissenschaftlichen Forschung.

Die wissenschaftlichen Untersuchungen sind bestrebt, den Zusammenhang zwischen dem Feinbau der Materie und den Vorgängen beim elektrischen Durchschlag zu klären.

Es hat sich bei dieser Arbeitsrichtung als notwendig erwiesen, möglichst definierte Versuchsobjekte heranzuziehen, da sonst eine Deutung der auftretenden Erscheinungen sehr erschwert ist.

Um eine Bearbeitung dieser Fragen haben sich in letzter Zeit besonders A. Joffé, A. v. Hippel, A. Smekal und A. Güntherschulze mit ihren Mitarbeitern [1], [2], [3], [4], [5], [6] bemüht.

Da die elektrische Durchschlagsfestigkeit mit der mechanischen Zerreißfestigkeit vergleichbar ist, versuchte zuerst A. Joffé [7], [8], [9], [10], [11], [12] die mechanische Festigkeit den theoretisch zu erwartenden Werten anzunähern. Da ihm dies gelang, war auch zu erwarten, daß unter geeigneten Voraussetzungen, d. h. bei Ausschaltung aller Sekundäreffekte, die theoretischen elektrischen Durchschlagsfestigkeiten erreicht werden könnten. Die Größe dieser Feldstärke läßt sich zu $150 \cdot 10^6$ V/cm abschätzen[10].

Nach A. Joffé[11] können als Ursachen des frühzeitigen Durchschlags folgende Gründe in Betracht kommen:

a) Stromwärme durch Leitfähigkeit des Dielektrikums
b) Stoßionisation[13]
c) ungleichmäßige Feldverteilung[19]
d) Inhomogenitäten im inneren Bau des Dielektrikums.

Den Einfluß der Stromwärme, die durch eine bestimmte Leitfähigkeit der Proben bedingt ist, kann man im Laboratorium zum Teil ausschalten durch Wahl von großen Elektroden, dünnen Zwischenschichten und niedriger Versuchstemperatur. Die Vorgänge der Stoßionisation lassen sich nicht so gut überblicken, da man die Feldverteilung nur bedingt kennt. Es werden immer Spitzen an den Elektroden vorhanden sein. Inhomogenitäten des Dielektrikums, besonders Risse, können ebenfalls weitgehend vermieden werden, wohingegen Inhomogenitäten, die durch Verunreinigungen entstehen, sich praktisch schwer ausschließen lassen.

In den Jahren 1931 bis 1934 erschienen von A. v. Hippel mehrere Arbeiten über Steinsalz[14]), [15]), [16]), [17]), [18]). Es wurde festgestellt[16]) einmal, daß die Durchschlagsfeldstärke unabhängig von der Schichtdicke, der Herkunft (künstlich oder natürlich) und vom Fundort ist, und daß sich außerdem beim Austauschen von Gitterionen durch solche von gleicher Größe mit derselben oder anderer Wertigkeit die Durchschlagsfeldstärke stark ändert.

Die bisher besprochenen Arbeiten basierten alle auf Untersuchungen am Steinsalz oder verwandten Kristallen in ziemlich dicken Schichten. Untersuchungen von Joffé hatten schon darauf hingewiesen, daß bei dicken Schichten die Möglichkeit zu mancherlei Störungen vorliegt, die bei dünneren Schichten kleiner werden oder ganz wegfallen. Dies zeigen besonders Untersuchungen, die im Laboratorium von Güntherschulze, von Just[20]) und Betz[21]) 1933 ausgeführt wurde, wo an äußerst dünnen Schichten von Ta_2O_5 und Al_2O_3, die elektrolytisch auf den entsprechenden Metallen hergestellt wurden, verhältnismäßig sehr hohe Durchschlagsfeldstärken ($8{,}2 \cdot 10^6$ V/cm für Ta_2O_5 und $4{,}4 \cdot 10^6$ V/cm für Al_2O_3) gemessen werden konnten. In den Arbeiten wird ganz eindeutig gezeigt, daß die Schichtdicke zwischen 0 und 2500 Å ohne Einfluß auf die Durchschlagsfeldstärke ist; während Joffé[11]) eine Abhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke von der Schichtdicke beschrieb.

Bei den bis jetzt zitierten Arbeiten handelt es sich nur um Untersuchungen an anorganischen Dielektriken. Auf der Breslauer Tagung der Bunsengesellschaft 1938 wurde zum ersten Mal über eine Arbeit[22]) berichtet, die Untersuchungen an dünnen (1—2 μ) organischen Dielektriken (Lack) behandelt.

In der Diskussion zu diesem Vortrag regte P. A. Thiessen an[22]), als definierte organische Isolatorschicht monomolekulare Langmuir-Blodgett-Schichten[23])[24]) zu verwenden. In vorliegender Arbeit wird die experimentelle Ausführung dieses Gedankens beschrieben.

II. Gründe für die Verwendung von Aufbauschichten als Dielektrikum

Zur klaren Gegenüberstellung mit anderen Dielektriken seien im folgenden kurz die Eigentümlichkeiten und Vorteile der Langmuir-Blodgett-Schichten zusammengefaßt, die uns veranlaßt haben, sie als Dielektriken zu verwenden: Man kann mit dieser Methode erstens Zwischenschichten definierter Dicke erhalten, und man kann die Schichtdicke, in gewissen Stufen von sehr geringen Schichtdicken beginnend, beliebig variieren. Zweitens haben diese Schichten einen definierten Aufbau. Der Beweis hierfür wurde von Germer und Storkes[26]) bei der Untersuchung solcher Schichten mit der Elektronenbeugungsmethode erbracht. Drittens muß auf die Eigentümlichkeit des inneren Baues solcher dielektrischer Zwischenschichten hingewiesen werden: Schichten mit polarer Bindung wechseln mit solchen mit homöopolarer Bindung ab[29]).

III. Meßmethode

Auf gut gereinigte Glasobjektträger (2,6 × 7,6 cm) als Trägermaterial wurde in einem Bestäubungsapparat[30]) in der Mitte durch zweistündiges Bestäuben bei 1 700 V und 1,5 mA ein 0,5 cm breiter Goldstreifen aufgebracht, der sich am einen Ende zu einem Kreis mit 1,2 cm ∅ erweiterte. Dieser Goldbelag diente als eine Elektrode. Das Dielektrikum wurde nach der Methode von K. Blodgett[23]) aufgebracht.

Über den Trog war ein Kasten gestülpt, der einen Schlitz hatte, so daß Staub und andere Verunreinigungen von der Oberfläche abgehalten wurden. Zum Trocknen wurde der Objektträger nach dem Tauchen ebenfalls in einen mit Schlitz versehenen Behälter gebracht. Es ist für das Erhalten reproduzierbarer Meßwerte von ausschlaggebender Bedeutung, kleine Staubteilchen aus dem Dielektrikum fernzuhalten; da selbst kleinste Staubteilchen Strombrücken bilden, die einen vorzeitigen Durchschlag herbeiführen können, der nichts mit den Eigenschaften der Schicht zu tun hat.

Den Trog für das Tauchen bildet eine Entwicklerschale (7 × 16 × 32 cm), die mit Eisenstearat bei 70 ° C ausgekleidet war.

Als Kolbenöl wurde Ölsäure verwandt, die den Film unter einem Druck von 30 dyn/cm hielt[27]), [28]). Dadurch wird bewirkt, daß die Moleküle senkrecht in der Wasseroberfläche stehen, und daß die Oberfläche immer dicht mit Molekülen bedeckt bleibt. (Über die Orientierung der Moleküle auf dem Objektträger vergl. Anm. 24.)

Bei den ersten Versuchen wurde die zweite Elektrode in derselben Weise durch Aufstäuben von Gold hergestellt. Dabei trat jedoch immer Kurzschluß zwischen den beiden Elektroden ein, wahrscheinlich, weil das auf dem Blodgett-Film aufgestäubte Gold bei der Herstellung den Film teilweise durchdrang. Schließlich wurde dann nach vergeblichen Versuchen mit kollodialem Graphit und Graphitpulver auf dem Film ausgebreitetes feines Silberpulver (durch Reduktion von Silberoxyd im Wasserstoffstrom erhalten) als zweite Elektrode verwendet.

Die elektrische Festigkeit der so hergestellten Kondensatoren wurde mittels Potentiometerschaltung gemessen.

IV. Versuchsergebnisse

A. Vorversuche

Zur Einarbeitung in die Methodik der Schichtherstellung, sowie zur Entwicklung einer geeigneten elektrischen Meßmethode wurden eine Reihe von Vorversuchen angestellt, deren Ergebnisse, soweit sie sich als wichtig erwiesen, zunächst wiedergegeben werden.

1. Bedingungen für die Schichtherstellung.

Bei der Schichtherstellung fällt auf, daß sich die Reflexion (Farbe) des aufgestäubten Goldes durch Aufziehen von nur einer monomolekularen Schicht (ca. 25 Å) stark ändert[24]). Die Goldschicht erschien außer der Farbänderung auch etwas durchsichtiger.

Eine gute Gewähr dafür, daß der Film lückenlos auf den Objektträger aufgezogen ist, hat man erst, wenn sich der Objektträger t r o c k e n aus dem Trog herausziehen läßt. Beim Eintrocknen eines Tropfens auf dem Goldstreifen konnte an der Reflexion festgestellt werden, daß der Film an dieser Stelle nicht einwandfrei war. Es ist ein Maß für die Güte der Schicht als Dielektrikum, wie oft der Objektträger bei Beginn der Filmherstellung getaucht werden muß, bis er trocken aus der Oberfläche herauskommt. Bei einem sehr guten Film ist das schon beim ersten Tauchen der Fall. Im allgemeinen wurden für die Schichtdickenbestimmung nur die trockenen Lagen gezählt.

D. B e i s c h e r und G. K o r t e *) machten am hiesigen Institut eine interessante Beobachtung (Fig. 1), die für die experimentelle Anordnung und für die Auswertung der Durchschlagsversuche von Bedeutung war.

*) Aus einer bisher unveröffentlichten Arbeit von D. Beischer und G. Korte.

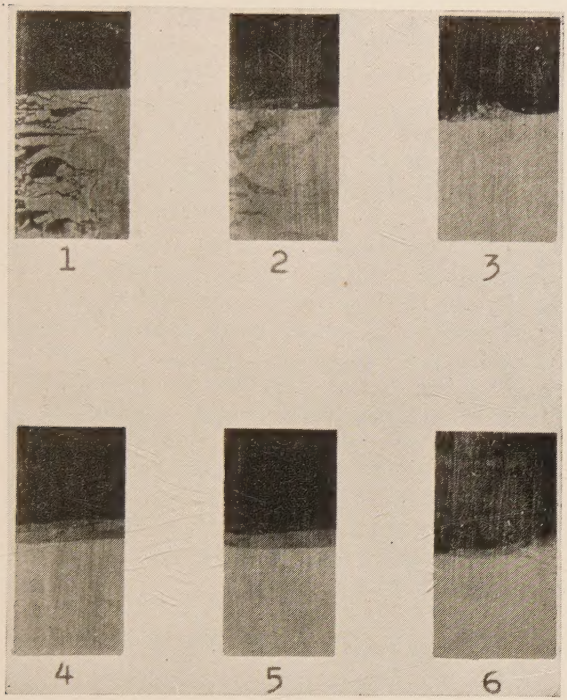

Fig. 1.

Schutzwirkung von Cadmium-Arachinat-Schichten zunehmender Dicke gegen chemischen Angriff von Silber (Beischer und Korte).

Auf ein gut poliertes Silberblech wurde ein Cadmium-Arachinat-Film aufgebracht; dann wurde das Blech mit sehr verdünntem Schwefelammon geätzt. Der monomolekulare, ca. 27 Å dicke Film (Fig. 1; 1) zeigt schollenartige Risse, die beim zweiten Tauchen (ca. 81 Å) durch die darüberliegende bimolekulare Schicht hindurch scheinen (Fig. 1; 2). Jetzt ist das Blech mit dem Film homogen überdeckt. Dies war von vornherein zu vermuten, da das Blech trocken aus dem Trog herauskam. Beim dritten Tauchen (ca. 134 Å; Fig. 1; 3) ist von der Schollenbildung nichts mehr zu bemerken. Ebenso ist die Schicht beim vierten, fünften und sechsten Tauchen (Fig. 1; 4, 5, 6) homogen. Zwei Folgerungen sind aus diesem Befund zu ziehen, um bei Messung der Durchschlagsspannung solche Sekundäreffekte möglichst zu vermeiden. Einmal muß das Blech langsam getaucht werden und zum anderen muß mindestens eine Elektrode möglichst weit von den Rändern des Objektträgers entfernt liegen.

2. Gründe für die Wahl der Elektroden.

Es wurden eine Reihe von Versuchen unternommen, um eine geeignete zweite Elektrode zu finden, die nach dem Aufbringen der Schichten angebracht werden muß. Einfaches Aufpressen einer Metallelektrode oder Aufdrücken von Goldschlägerhaut erwies sich nicht als günstig, da die sehr empfindliche dielektrische Schicht dabei leicht mechanisch verletzt wird. Ein Quecksilbertropfen konnte nicht als zweite Elektrode verwandt werden, da der Film von der Unterlage weg auf das Quecksilber überging und das Gold sich in Quecksilber löste. Daß Race und Reynolds[25]) Quecksilber als zweite Elektrode verwenden konnten, lag wohl daran, daß sie einmal mit dickeren Filmen arbeiteten, und ferner, daß auf der Chromunterlage, die wahrscheinlich mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt ist, der Film unter Bildung der Metallseife besser haftet. Kolloider Graphit als ammoniakalische Paste lag gut an. Der Kondensator zeigte jedoch bei Belastung gleich Kurzschluß. Trockener Graphit dagegen ergab gut reproduzierbare Werte. Da das Arbeiten mit dem schwarzen Pulver beschwerlich ist, und da Graphit auch einen bestimmten Widerstand hat, wurde später gutleitendes, sehr feinkörniges Silberpulver als zweite Elektrode angewandt.

3. Einfluß des Alters der Schicht auf die Durchschlagsspannung.

Es wurde in den Versuchen ferner festgestellt (siehe Tabelle 1), daß gealterte (ca. 48 Stunden) Filme bei höheren Feldstärken durchschlagen als frische. Am besten ist es also, die Messungen an Filmen gleichen Alters vorzunehmen.

gemessen am	Vers. 40	Vers. 41	Durchschlags-feldstärke
4. 3. 40	9,0 Volt	13,6 Volt	
	12.0 „	17,5 „	
5. 3. 40	11,0 „	15,0 „	
	22,0 „	15.0 „	
6. 3. 40	20.0 „	23,0 „	maximal
	20.0 „	22,0 „	= 4.3 . 10^6 V/cm
7. 3. 40	15.0 „	23,0 „	
	—	10.0 „	
8. 3. 40	—	22,0 „	
	—	—	

Tabelle 1.

Einfluß der Alterung auf die Durchschlagsfestigkeit eines am 4. 3. 40 elfmal getauchten (538 Å) Cadmium-Arachinat-Films.

4. Zuschmelzen von Durchschlagsstellen.

Schlägt eine Zwischenschicht vorzeitig durch, so kommt es vor, daß bei weiterer Spannungserhöhung der Widerstand des Kondensators wieder auf Unendlich steigt, d. h. ein anfänglicher Durchschlag „schmilzt" wieder zu.

5. Versuchsanordnung zur Ausführung mehrerer Messungen an einem Versuchs-Kondensator.

Es zeigte sich, daß die Werte der Durchschlagsspannung eine ziemlich starke Streuung aufwiesen. Da der Durchschlag der Schicht am ehesten an einer fehlerhaften Stelle erfolgt, wurde in den folgenden Versuchen stets die höchste Durchschlagsspannung als Wert für eine möglichst fehlerfreie Schicht angesehen. Um bei einer bestimmten Schicht eine Reihe von Werten zu gewinnen, wurde eine Versuchsanordnung gewählt, wie sie Fig. 2 zeigt.

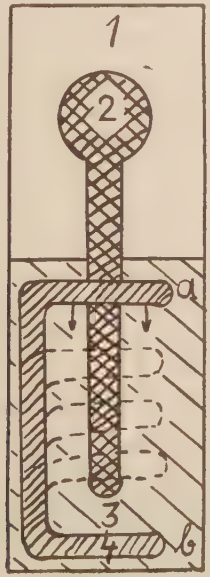

Fig. 2.
Objektträger mit Versuchskondensator.

1: Objektträger
2: Goldelektrode
3: Dielektrode
4: Silberstaubelektrode, die zwischen a und b praktisch keinen Ohm'schen Widerstand hat. Die Pfeile deuten an, daß man durch Verschieben des Schenkels a mehrere Messungen an einem Objekt vornehmen kann.

Z. B. gab eine Messung folgende Werte:

1.	Stelle	10 Volt	Durchschlagsspannung
2.	„	25 „	„
3.	„	25 „	„
4.	„	15 „	„
5.	„	17 „	„
6.	„	20 „	„
7.	„	10 „	„
8.	„	9 „	„
9.	„	17 „	„
10.	„	13 „	„
11.	„	25 „	„

Tabelle 2.
Durchschlagsspannung an verschiedenen Stellen desselben Films.

Die Schichtdicke des Dielektrikums ergab sich aus Addition der einzelnen Moleküllängen. Sie wurden von Race und Reynolds[25]) für Cadmium-Arachinat zu 26,9 Å und für Bariumstearat zu 24,2 Å bestimmt[31]). Diese Werte werden auch im folgenden eingesetzt.

B. Hauptversuche

Nachdem in den Vorversuchen eine einwandfreie Technik ausgearbeitet war, wurden die folgenden Reihenversuche gemacht, in denen die Abhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke von verschiedenen Faktoren beobachtet wurde.

1. Abhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke von der Schichtdicke.

Es war entweder nach Versuchen von Joffé zu erwarten, daß die Durchschlagsfeldstärke mit sinkender Dicke der Zwischenschicht zunimmt, oder aber es konnten ähnliche Verhältnisse gefunden werden, wie sie von Just und Betz beobachtet wurden, d. h. ein konstanter Wert der Durchschlagsfeldstärke bei allen Schichtdicken, angefangen von monomolekularen Schichten bis zu Schichtdicken beliebiger Stärke. Die folgenden Untersuchungen zeigen, daß auch bei Mehrschichtenfilmen der gleiche Wert der höchsten Durchschlagsfeldstärke beobachtet wird. Danach kann man annehmen, daß die Vorgänge, die zum Durchschlag führen, bei allen Schichtdicken dieselben sind*). Es wurden an Cadmium-Arachinat-Schichten (Arachin-

*) Eine mittlere Durchschlagsfeldstärke mit zunehmender Schichtdicke spricht dafür, daß in Uebereinstimmung mit früheren Erfahrungen die Fehler im Dielektrikum mit der Schichtdicke zunehmen.

säure auf einer Lösung von $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter $CdSO_4$ und $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter $KHCO_3$) von 50, 100, 150, 300, 400, 500, 750, 1000 Å Dicke die Durchschlagsspannungen gemessen. An jedem Objektträger konnten, wie früher beschrieben, mehrere Messungen vorgenommen werden. Es sei noch bemerkt, daß die Spannung langsam gesteigert wurde. Steigert man dieselbe schnell, kann man höhere Durchschlagsspannungen erreichen. Die Ergebnisse zeigen Tabelle 3 und Figur 3.

Dicke in Å	53,8	107,6	161,4	322,8	376,6	430,4	538,0	807,0	1076,0
Durchschlagsspannung in Volt	0,0	5,4	7,6	11,8	17,0	17,0	23,0	30,0	45,0
		3,0	4,7	11,3	16,0	16,0	22,0	30,0	42,0
		2,7	3,8	11,0	16,0	16,0	22,0	30,0	40,0
		2,3	2,9	6,0	15,0	14,5	20,0	28,0	—
		2,3	—	—	15,0	—	20,0	—	—
		2,3	—	—	11,0	—	18,5	—	—
		—	—	—	10,0	—	17,5	—	—
		—	—	—	10,0	—	—	—	—

Tabelle 3.
Durchschlagsspannungen von Cadmium-Arachinat-Schichten verschiedener Dicke.

In Fig. 3 sind die aus der Tab. 3 errechneten Durchschlagsspannungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen.

Die lineare Abhängigkeit dieser beiden Größen zeigt, daß die Durchschlagsfeldstärke in diesem Bereiche nahezu unabhängig von der Schichtdicke ist. Dies gilt zunächst bis herab zu Schichtdicken von 107 Å. Dünnere Schichten schlagen sofort durch. Daraus ist aber nicht zu entnehmen, daß bei diesen Schichten eine geringere Durchschlagsfeldstärke vorliegt, sondern dieser Durchschlag ist sehr wahrscheinlich auf fehlerhaftes Aufziehen der ersten beiden Schichten (siehe Versuche von D. Beischer und G. Korte, Fig. 1), oder auf geringste Mengen Fremdstoffe zurückzuführen. Es wäre jedoch sehr wünschenswert, gerade den Durchschlag von einmolekularen Schichten experimentell untersuchen zu können, da hier die beiden Enden eines Moleküls direkt an die Elektroden anstoßen und dadurch vielleicht ein anderer Durchschlagsmechanismus auftreten könnte, als bei mehrfachmolekularen Schichten. Versuche hierzu sind im Gange.

Die Konstanz der Durchschlagsfeldstärke bei verschiedenen Schichtdicken wurde auch bei anderen dielektrischen Schichten gefunden. Dieser Befund erleichtert einen Vergleich der dielektrischen

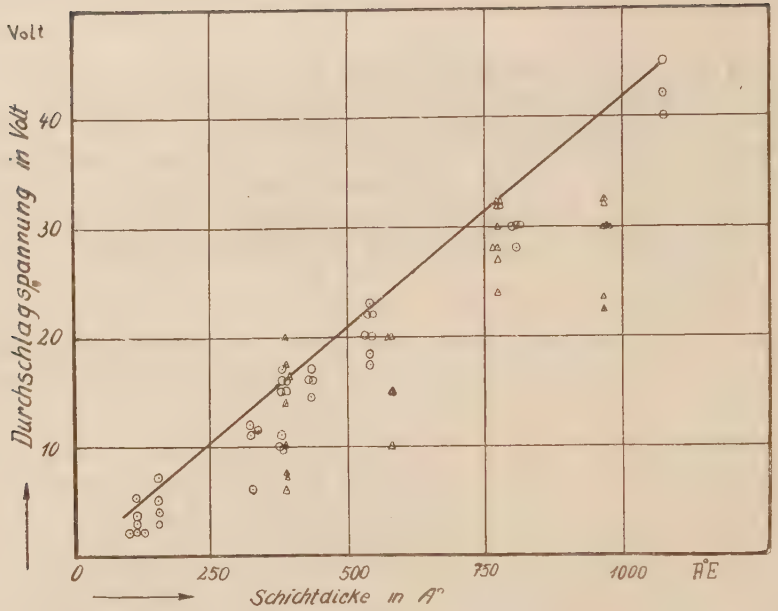

Fig. 3.

Durchschlagspannungen von Cadmium-Arachinat-Schichten (○) und und von Bariums-Stearat-Schichten (△).

Eigenschaften von Schichten, die aus Filmen verschiedener Zusammensetzung aufgebaut sind. Es wurde z. B. bei einem aus Bariumstearat (Stearinsäure auf einer Lösung von $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter $BaCl_2$ und $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter $KHCO_3$) aufgebauten Film die in Tabelle 4 und Figur 3 gezeigten Ergebnisse erhalten.

Dicke in Å	84,4	96,8	193,6[1])	387,2	580,8[2])	774,4[3])	968,0
Durchschlagsspannung in Volt	0,0	ca. 0,5	2,0	20,0	20,0	32,0	32,5
		—	2,0	17,5	20,0	32,0	32,0
		—	—	16,0	15,0	32,0	30,0
		—	—	14,0	10,0	32,0	30,0
		—	—	10,0	—	30,0	30,0
		—	—	7,5	—	28,0	23,5
		—	—	7,0	—	28,0	22,5
		—	—	6,0	—	27,0	—
		—	—	—	—	24,0	—

Tabelle 4.

Durchschlagsspannung von Bariumstearat-Schichten verschiedener Dicke.

Anmerkungen zur Tabelle 4.

1. Unter 200 Å ist aus den oben angegebenen Gründen die Messung schlecht ausführbar.

2. Die Schicht ist „zäh", der Durchschlag zögernd. Manchmal erfolgt der Durchschlag bei geringer Voltzahl schon vorzeitig. Wird die Anordnung dann etwas erschüttert, so ist die Schicht wieder Isolator. Beim Erschüttern verlagert sich die Silberspitze (Spitzenwirkung).

3. Oft tritt große Leitfähigkeit, aber kein ausgeprägter „Durchschlag" auf.

Figur 3 zeigt deutlich, auch bei Bariumstearat als Dielektrikum, daß die Durchschlagsfeldstärke u n a b h ä n g i g von der Schichtdicke ist. Ein besonderer Einfluß der Ionen ist in diesem Fall nicht festzustellen. Die Werte streuen mehr, da das Ba-Stearat schlechter als Film aufzieht. Bei den beiden untersuchten fettsauren Salzen beträgt nach dieser Methode die Durchschlagsfeldstärke 4 bis $5 \cdot 10^6$ Volt/cm.

2. Abhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke von der Ionenkonzentration.

Weitere Versuche sollten Aufschluß über die Abhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke von der Ionenkonzentration bei der Her-

Versuch		64–65	66–67	47–48
in H_2O gel.	$CdSO_4$	0	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Mol/Liter	$KHCO_3$	0	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Dicke in Å		430,4	376,6	430,4
Durchschlagsspannung in Volt		4	17	17
		4	16	16
		3,2	16	16
		3	15	14,5
		2	15	—
		2	11	—
		2	10	—
		—	10	—
Maxim. Durchschlagsfeldstärke in Volt/cm 10^6		0,93	4,24	3,92

Tabelle 5.
Abhängigkeit der maximalen Durchschlagsfeldstärke von der Ionenkonzentration.

stellung der Schichten geben. Es wurde Arachinsäure auf Cd^{++}-Salzlösung verschiedener Ionenkonzentration gespreitet. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5 zeigt deutlich den Einfluß der Ionenkonzentration der Lösung, auf der die Säure gespreitet wird, auf die Durchschlagsspannung. Reine Arachinsäure zieht schlecht auf, daher liegen die Durchbruchsfeldstärken bei geringen Werten. Zwischen 10^{-5} und 10^{-4} Mol/Liter $CdSO_4$ hat die Cadmiumionenkonzentration einen sehr viel geringeren Einfluß. Der Film zog am besten bei der Konzentration der Versuche 47 bis 48 auf, weshalb diese Konzentration vorwiegend angewandt wurde.

3. Einfluß der Kettenlänge auf die Durchschlagsfeldstärke.

Im folgenden wurde der Einfluß der Kettenlänge auf die Durchschlagsfeldstärke untersucht. Zu diesem Zwecke wurden die Säuren mit 12, 14, 18 und 22 Kohlenstoffatomen gespreitet und als Mehrfachschichten aufgezogen.

C_{12} löst sich unter dem Druck des Kolbenöls (30 dyn/cm) sofort in Wasser.

C_{14} zieht sehr schlecht auf und die Messung ergab überall Kurzschluß.

C_{18} zieht besser auf (siehe Tabelle 4).

C_{22} zieht am besten auf (siehe Tabelle 3).

Ein ausgesprochener Einfluß der Kettenlänge konnte bei diesen Versuchen also zunächst nicht als systematische Abhängigkeit festgestellt werden, da teilweise experimentelle Schwierigkeiten in der Herstellung der Mehrfachschichten auftraten. Im allgemeinen zeigte sich, daß gut aufziehende Filme auch gute dielektrische Eigenschaften aufweisen.

4. Untersuchung von Siebfilmen.

Bei der Untersuchung von Siebfilmen[32]) war zu erwarten, daß durch das Herauslösen der Säure aus dem Fettsäure-Salzgemisch der ganze Bau des Dielektrikums stark gestört wird, und daß dadurch ein Durchschlag schon bei niederen Feldstärken erfolgt (siehe auch die Arbeit von Race und Reynolds[35]). Durch die Möglichkeit der Ausbildung von Luftkanälen zwischen den beiden Elektroden konnte erwartet werden, daß der Durchschlag schon bei Feldstärken eintritt, die zum Durchschlag von Luft genügen. Einige Versuche an Cadmium-Arachinatfilmen, aus denen mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol die Säure herausgelöst wurde, zeigten jedoch, daß durch diesen Prozeß die Durchschlagsfeldstärke gegenüber der ursprünglichen

Probe nur wenig geändert wurde. Zur Klärung des Duchschlagsmechanismus bei diesen Schichten werden die Versuche noch fortgesetzt.

Ein Cadmium-Arachinatfilm von 774,5 Å Dicke wurde nach 100 Stunden Alterungszeit 60 Sekunden in Benzol + 1 % Alkohol getaucht und dann die Durchschlagsspannung gemessen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 6, Versuche 94/95. Zum Vergleich sind die Zahlen des Versuchs 44 (Meßergebnisse eines intakten Cadmium-Arachinatfilms von 807 Å Dicke) angegeben.

Versuch	44	94	95	Bemerkungen
Durchschlagsspannung in Volt	28	26	15	maximale Durchschlagsfeldstärke $3{,}9 \cdot 10^6$ V/cm
	30	30	15	
	30	30	15	
	30	30	30	

Tabelle 6.
Durchschlagsspannungen von Cadmium-Arachinat-Siebfilmen.

5. Untersuchung von Eiweißfilmen.

Für die Herstellung von Oberflächenfilmen haben sich Fettsäuren mit einer Kettenlänge von etwa C_{14} bis C_{30} als besonders geeignet erwiesen, da sie in ihrem Molekül in idealer Kombination eine polare Gruppe und einen langen wasserunlöslichen Paraffinrest enthalten. Alle anderen Moleküle, in denen eine polare Gruppe mit einem mehr oder weniger wasserunlöslichen Rest verbunden ist, spreiten nicht so leicht und homogen wie die Fettsäuren und ihre Salze. Sie ziehen meist auch schwerer beim Aufbau von Mehrfachschichten auf. Dadurch erreichen auch die Durchschlagsfestigkeiten nicht die hohen Werte wie für die sehr gleichmäßig aufgebauten Fettsäureschichten.

Es wurde Eialbumin (von Schering), durch Aufstreuen eines Körnchens der Substanz auf Wasser, gespreitet[33]). Die Dicke pro Molekül betrug 22 Å. Bei einer Gesamtschichtdicke von 154 Å ergab die Messung 0,6; 1; 1; 1,5 Volt Durchschlagsspannung. Daraus folgt für die Durchschlagsfeldstärke ein Wert von $1 \cdot 10^6$ V/cm.

6. Messung der Durchschlagsspannung parallel zu den Netzebenen bei Fettsäuren und ihren Salzen.

Bei den Kettenmolekülen vom Typus der Fettsäuren und ihren Salzen wurde bisher immer die Durchschlagsspannung in Richtung

der Kette gemessen (Fig. 4, Pfeil I—I). Es war noch die Frage zu klären, ob senkrecht zur Kette (Fig. 4, Pfeil II—II) die elektrische Festigkeit eine andere ist.

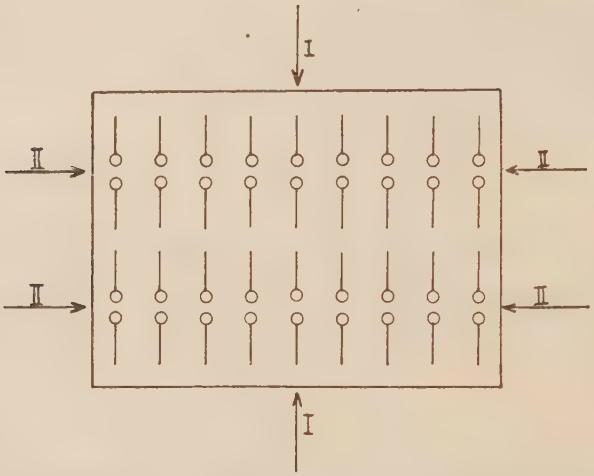

Fig. 4.
Schema zur Veranschaulichung der Richtung, in welcher der Schichtenfilm (Pfeil I) und der Einkristall (Pfeil II) mit Spannung belastet wurden.

Da die Netzebenen Scharen mit Ionenbindungen im Kristall enthalten, war es möglich, daß die Leitfähigkeit parallel zu den Netzebenen größer war, als senkrecht zu ihnen; d. h. es sollte versucht werden, Aussagen über die Festigkeit der Quadrupolschicht[29]) zu machen.

Dazu wurde zunächst die Goldelektrode mit einem Spalt von 0,1 mm Breite versehen und ein Cadmium-Arachinatfilm von 430,4 Å Dicke aufgebracht. Die Anordnung hielt getaucht und ungetaucht 150 Volt, d. h. 15 kV/cm aus. Die Messung wurde bei 150 Volt abgebrochen, ohne daß bis dahin Durchschlag erfolgt wäre[34]). Ferner wurden an Stearinsäure-Einkristallen, (aus Toluol kristallisiert) mit einer Aufschwemmung von kolloidem Graphit Elektroden angekittet und mit Spannung belastet. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 7.

Die Ergebnisse zeigen, daß das Feld durch Ueberschlag in der Luft zusammenbricht, d. h., daß im Kristall mit diesen Mitteln eine vom Strom bevorzugte Richtung nicht nachgewiesen werden kann. Es ist also auch parallel zur Netzebene kein nennenswertes Leitvermögen vorhanden und somit die Quadrupolbindung sehr fest. Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Es

Versuch	Ungefährer Abstand der Elektroden in mm	Volt	+ kV/cm	° C
87	1,0	1 700	17	20
88	0,8	500		
		700		
		1 000		
		1 000	12	20
89	0,8	1 700	17	20
90	1,0	2 000	20	20
91	1,0	2 000	20	40
92	Kristall schmolz			
93	0,8	2 500	31,3	20
		2 500	31,3	30
	Abstand hatte sich vergrößert auf ca. 1,0	3 000	30	40
		3 000	30	50
		3 000	30	55

Tabelle 7.
Messung der Ueberschlagspannung an Stearinsäure-Einkristallen.

zeigte sich dabei, daß auch in der Nähe des genotypischen Umwandlungspunktes und kurz vor dem Schmelzpunkt kein nennenswertes Leitvermögen besteht, der Stearinsäurekristall bei den angelegten Spannungen praktisch in jeder Richtung isoliert.

V. Theoretische Folgerungen über den Durchschlagsmechanismus mehrfach molekularer Schichten

Aus der experimentellen Anordnung ergibt sich, daß die Elektroden nicht ideal eben sind, sondern daß bestimmte Spitzen sowohl in der aufgestäubten Goldschicht[35]) wie natürlich in dem Silberpulver vorhanden sind. Dadurch tritt eine inhomogene Feldverteilung ein. Es herrscht zwischen den Spitzen die größte Feldstärke, und an diesen Stellen wird der Durchschlag erfolgen. Daß der Durchschlag nur an ausgezeichneten Stellen der Belegung erfolgt, an Spitzen, zeigt sich bei der Erschütterung des Kondensators. Es werden dabei die Spitzen verlagert und so die Corona-Effekte teilweise ausgeschaltet. Hierdurch erlangt ein bereits durchgeschlagener Kondensator wieder hohen Widerstand.

Zur Entscheidung der Frage, ob es sich bei Mehrfachschichten um einen elektrischen oder Wärme-Durchschlag handelt, können folgende Beobachtungen herangezogen werden: In den meisten Fällen erfolgt der Durchschlag nicht plötzlich, sondern es geht eine langsam zunehmende Leitfähigkeit voraus. Man kann von einem „Durchfressen" des Stromes durch die isolierende Zwischenschicht sprechen. Es handelt sich daher offenbar nicht um einen „elektrischen", sondern um einen „Wärme"-Durchschlag.

Eine weitere Bestätigung für die Annahme eines Wärmedurchschlages bildet die Beobachtung eines „Zuschmelz"-Effektes. Mitunter konnte eine Leitfähigkeit schon bei einer sehr viel geringeren Spannung als der zum Durchschlag notwendigen festgestellt werden. Wurde die Spannung dann weiter erhöht, so nahm die Leitfähigkeit nicht zu, sondern blieb erst konstant, um dann auf 0 abzusinken. Erst bei weiterer Spannungserhöhung schlug der Kondensator dann wirklich durch. Man kann dieses Verhalten so erklären, daß eine zunächst vorhandene Leitungsbahn durch Erwärmung der Umgebung zuschmilzt und damit für den Stromtransport ausfällt.

Ob neben der ungleichen Feldverteilung und der Wärmeentwicklung auch noch Inhomogenitäten im inneren Aufbau des Dielektrikums in wesentlichem Maße an den Abweichungen der Durchschlagsfestigkeit von den theoretisch zu erwartenden Werten beteiligt sind, konnte durch die Versuche nicht geklärt werden, da sich die Einzelwirkungen überlagern. Nach den früher gegebenen Erkenntnissen über den Aufbau der Mehrfachschichten ist eine wesentliche Wirkung von Inhomogenitäten des Feinbaus nicht zu erwarten.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden, daß der Durchschlag von Aufbauschichten zum mindesten bis herab zu vier Molekülschichten Dicke im wesentlichen durch Wanderung und die damit verknüpfte Wirkung der Stromwärme erfolgt. Es wandern dabei wahrscheinlich ausschließlich die im Verhältnis zu den langkettigen Säureanionen verhältnismäßig kleinen Kationen (z. B. $H^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$).

Welche Vorgänge bei störungsfreien einfachmolekularen Schichten, wo dieser Mechanismus nicht mehr möglich ist, zum Durchschlag bei Spannungsbelastung führen, konnte experimentell noch nicht entschieden werden, da bisher solche Schichten fehlerfrei noch nicht erhalten wurden; und die fehlerhaften Einfachschichten verständlicherweise bei Spannungsbelastung sofort durchschlugen.

VI. Zusammenfassung

Es wurde das Verhalten ein- und mehrfachmolekularer Aufbaufilme im elektrischen Feld untersucht.

Daraus ergab sich grundsätzlich die Möglichkeit der Herstellung von Kondensatoren hoher Durchschlagsfestigkeit mit geringer Menge Dielektrikum.

Es konnten daraus weiter gewisse theoretische Schlüsse auf den Durchschlagsmechanismus solcher Dielektriken gezogen werden.

Bei einfachmolekularen Schichten erfolgte bei sehr niederer Spannung der Durchschlag. Es muß indes damit gerechnet werden, daß solche Schichten noch viele Fehlstellen zeigen.

Bei Kondensatoren mit mehrfachmolekularen Schichten als Dielektrikum wurden folgende Zusammenhänge untersucht:

1. Abhängigkeit der maximalen Durchschlagsfeldstärke von der Schichtdicke. Es wurde festgestellt, daß zwischen 100 und 1000 Å die Durchschlagsfeldstärke im Durchschnitt 4 bis $5 \cdot 10^6$ V/cm beträgt; die Durchschlagsspannung also proportional der Schichtdicke ist. Die Versuche wurden mit Mehrfachschichten von Cadmium-Arachinat und Bariumstearat ausgeführt.

2. Abhängigkeit der maximalen Durchschlagsfeldstärke von der Zusammensetzung der Schicht. Es wurde festgestellt, daß der Cadmiumgehalt und die Basizität der Lösung das gute Aufziehen der Filme auf die Objektträger, d. h. die Fehlerfreiheit des Films und damit die Durchschlagsspannung beeinflussen.

3. Abhängigkeit der maximalen Durchschlagsfeldstärke von der Länge der Paraffinkette und dem Einfluß des Ions: Es zeigte sich, daß die Säure mit 12 C-Atomen nicht zur Anwendung kommen konnte, da sie unter einem Druck von 30 dyn/cm löslich ist. Die Säure mit 14 C-Atomen zieht sehr schlecht auf, und daher schlägt das Dielektrikum sofort durch. Bei der Säure mit 18 C-Atomen wurde auch der Einfluß des Ions untersucht. Es wurde das Barium-Salz und das Cadmium-Salz in derselben Mol-Konzentration angewandt. Ein prinzipieller Unterschied wurde nicht festgestellt; graduelle Unterschiede liegen offenbar vor. Bei dem Bariumsalz war das Aufziehen der Schichten weniger gut, und daher streuten die Werte der Durchschlagsspannung mehr.

4. Ungesättigte Säuren und Dicarbonsäuren sind für diesen Zweck nicht zu verwenden. Die ersteren ziehen schlecht auf, und die letzteren spreiten schlecht. Bei Eiweißfilmen, die auch verhältnismäßig schlecht aufziehen, konnte jedoch eine erhebliche Durchschlagsfestigkeit gemessen werden.

5. Bei Siebfilmen wurde festgestellt, daß bei nicht zu langer Einwirkung der alkoholischen Benzollösung die maximale Durchschlagsspannung sich eher erhöht als verringert.

6. Bei Mehrfachschichten von Stearinsäure und ihren Salzen wurde die Durchschlagsfestigkeit auch senkrecht zur Längsausdehnung der Moleküle, also in Richtung der Erstreckung der Quadrupolschichten untersucht. Es zeigte sich jedoch auch in dieser Richtung keine ausgeprägte Leitfähigkeit der Kristalle.

7. Theoretisch konnte nach allen den angegebenen Versuchen wahrscheinlich gemacht werden, daß der Durchschlag von mehrfachmolekularen Schichten bei hohen Feldstärken hauptsächlich auf Wanderung der Kationen und die dadurch erzeugte Stromwärme zurückzuführen ist. Neben den angeführten Hinweisen auf einen ausgesprochenen Wärmedurchschlag konnten keine Anzeichen für einen rein elektrischen Durchschlag gefunden werden.

Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen danke ich für die Anregung zu der Arbeit und die ständige Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Weiterhin danke ich Herrn Doz. Dr. D. Beischer für sein förderndes Interesse.

Literaturverzeichnis

1. Naturwiss. **16,** 743 (1928).
2. A. Joffé, Z. f. Physik **62,** 730 (1930).
3. A. Joffé, P. Kobeko, J. Kurtschatov u. A. Walther Z. f. Phys. **73,** 775 (1932).
4. L. Inge, A. Walther u. B. Wuhl, Phys. Z. d. Sow.-Union **3,** 284 (1933); siehe Ref. Phys. Ber. **14,** II, 1245 (1933).
5. Z. f. Physik **77,** 275—280 (1932).
6. A. Joffé u. E. Zechnowitzer, Z. f. Phys. **35,** 446 (1926).
7. A. Joffé, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzki, Z. f. Phys. **22,** 286 (1924).
8. A. Joffé u. M. A. Lewitzki, Z. f. Phys. **31,** 576 (1925).
9. A. Joffé u. M. A. Lewitzki, Z. f. Phys. **35,** 442 (1926).
10. W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **18,** 123 (1927).
11. A. Joffé, Phys. Z. **28,** 911 (1927).
12. Phys. Z. d. Sow.-Union **2,** 527 (1932); siehe Ref. Phys. Ber. **14,** II, 1122 (1933).
13. L. Inge u. A. Walther, Arch. f. Elektrotechn. **28,** 729 (1934).
14. A. v. Hippel, Z. f. Phys. **67,** 707 (1931).
15. A. v. Hippel, Z. f. Phys. **68,** 309 (1931).
16. A. v. Hippel, Z. f. Phys. **75,** 145 (1932).
17. A. v. Hippel, Z. f. Elektrochem. **39,** 506 (1933).
18. A. v. Hippel, Z. f. Phys. **88,** 358 (1934).
19. L. Inge u. A. Walther, Z. f. Phys. **64,** 830 (1930).
20. G. Just, Z. f. Phys. **82,** 119 (1933).
21. H. Betz, Z. f. Phys. **82,** 644 (1933).
22. H. Klarmann u. J. Mühlenpfordt, Z. f. Elektrochem. **44,** 603 (1938).
23. K. B. Blodgett, Journ. Amer. Chem.Soc. **57,** I, 1007 (1935).
24. J. Langmuir, Proc. Roy. Soc. A **170,** 1 (1939).
25. H. H. Race u. S. J. Reynolds, Jour. Amer. Chem. Soc. **61,** 1425 (1939).
26. L. H. Germer u. K. H. Storkes, Journ. Chem. Phys. **6,** 280 (1938).
27. A. Norris u. T. W. I. Taylor, Journ. Chem. Soc. 1938, II, 1719.
28. J. Langmuir u. V. J. Schaefer, Chem. Rev. **24,** 195 (1939).
29. P. A. Thiessen u. J. Stauff, Z. f. phys. Chem. A **176,** 397 (1936).
30. P. A. Thiessen u. C. Stüber, Ber. dtsch. chem. Ges. **71,** 2103 (1938).
31. K. B. Blodgett u. J. Langmuir, Phys. Rev. **51,** 964 (1937).
32. K. B. Blodgett u. J. Langmuir, Phys. Rev. **51,** 964 (1937).
33. I. B. Bateman u. L. A. Chambers, Journ. Chem. Phys. **7,** 244 (1939).
34. P. A. Thiessen, D. Beischer u. H. Frhr. v. Gillhaußen, Naturwiss. **28,** 265 (1940).
35. H. Mahl, Jahrb. AEG-Forschg. **7,** 74 (1940).

Lebenslauf

Ich, Hasso Frhr. v. Gillhaußen, wurde am 27. 4. 1914 als Sohn des am 6. 8. 1918 gefallenen Hauptmann und Bataillonskommandeurs Leo Frhr. v. Gillhaußen und seiner Ehefrau Isabell, geb. v. Düring, in Detmold/Lippe geboren. In Detmold absolvierte ich die Volksschule, kam nach vier Klassen in die Sexta der dortigen Oberrealschule, die ich bis zum Einjährigen besuchte, um dann auf die Hermann-Lietz-Schule in Spiekeroog/Nordsee zu gehen. Am 22. 3. 1933 bestand ich mein Abiturientenexamen mit „gut".

Am 19. 4. 33 trat ich in den Freiwilligen Arbeitsdienst in Frankfurt/Oder ein.

Am 31. 10. 33 wurde ich an der Universität Berlin immatrikuliert, um Chemie zu studieren. Nachdem ich das 1. Verbandsexamen und den physikalisch-chemischen Teil des 2. Verbandsexamens bestanden hatte, ging ich am 1. 10. 36 für zwei Jahre zum Militär, wo ich zum Unteroffizier befördert und zum R.O.A. ernannt wurde.

Im Wintersemester 1938/39 studierte ich wieder in Berlin und bestand am 8. 7. 1939 zusammen mit dem organisch-chemischen Teil das 2. Verbandsexamen mein Diplom-Chemiker-Examen.

Seit September 1939 beschäftigte ich mich am Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen mit der vorliegenden Dissertation.